

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

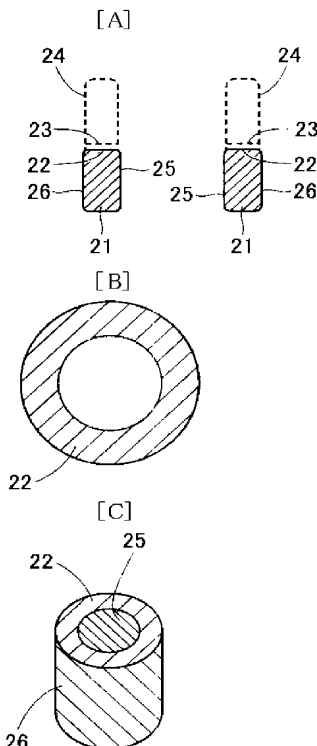
(10) 国際公開番号  
WO 2005/082528 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **B01J 23/745, 23/75,**  
23/755, 23/883, 35/02, 38/00, C01B 31/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019538
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 27 日 (27.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-052896 2004 年 2 月 27 日 (27.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 日方 威 (HIKATA, Takeshi) [JP/JP]; 〒5548511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CATALYST STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE USING SAME

(54) 発明の名称: 触媒構造体およびこれを用いたカーボンナノチューブの製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a catalyst structure (21) which enables to stably obtain a carbon nanotube having a desired shape and a long fiber length at high purity. Also disclosed is a method for producing a carbon nanotube (24) using the catalyst structure (21). The catalyst structure (21) is used for producing a carbon nanotube by vapor growth of a carbon crystal, and has a crystal growth surface (22) wherein the catalyst material is formed into a ring shape or a spiral shape. A method for producing a carbon nanotube (24) uses such a catalyst structure (21). The catalyst structure (21) is a columnar body having the crystal growth surface (22) as the upper surface, and at least a part of the lateral surface of the columnar body may preferably be composed of a non-catalytic material which substantially has no catalytic action on growth of the carbon crystal.

(57) 要約: 所望の形状を有しかつ繊維長の大きいカーボンナノチューブを安定かつ高純度で得ることを可能とする触媒構造体 (21) およびこれを用いたカーボンナノチューブ (24) の製造方法を提供する。炭素結晶を気相成長させてカーボンナノチューブを製造するために用いられる触媒構造体 (21) であって、触媒材料が結晶成長面 (22) においてリング形状または渦巻き形状をなすように形成されてなる触媒構造体 (21)、およびこれを用いたカーボンナノチューブ (24) の製造方法に関する。触媒構造体 (21) は、結晶成長面 (22) を上面とする柱状体であって、該柱状体の側面の少なくとも一部に炭素結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しない非触媒材料が形成されることが好ましい。

WO 2005/082528 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 触媒構造体およびこれを用いたカーボンナノチューブの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、制御された形状を有しかつ繊維長の大きいカーボンナノチューブを生成させるための触媒構造体およびこれを用いたカーボンナノチューブの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] たとえば特許文献1には、有機遷移金属化合物のガスとキャリアガスと有機化合物のガスとの混合ガスを800〜1300℃に加熱することにより浮遊状態で気相成長炭素繊維を生成する方法が提案されている。

[0003] 特許文献2には、基板上に触媒金属膜を形成する段階と、該触媒金属膜を蝕刻して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階と、熱化学気相蒸着装置内へカーボンソースガスを供給して熱化学気相蒸着法で分離されたナノサイズの触媒金属粒子毎にカーボンナノチューブを成長させて基板上に垂直に整列した複数個のカーボンナノチューブを形成する段階を含み、分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階は、アンモニアガス、水素ガスおよび水素化物ガスからなる群から選択されたいずれか1つの蝕刻ガスを熱分解させて使用するガス蝕刻法によって行なわれるカーボンナノチューブの合成方法が提案されている。

[0004] 特許文献3には、耐熱性の多孔質担体に触媒微粒子を分散担持させた基体上に炭化水素ガスをキャリアガスとともに送り、該炭化水素ガスの熱分解を利用して、単層カーボンナノチューブを気相合成する方法が提案されている。

[0005] 特許文献4には、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを製造する方法であつて、該金属の表面にあらかじめ酸化物の微結晶を生成することにより金属表面に微細な凹凸を形成する処理が施されていることを特徴とする方法が提案されている。

[0006] しかし、たとえば特許文献1〜4に記載されるような従来の方法では、カーボンナノチューブを製造する際に、目的のカーボンナノチューブの生成と同時にアモルファス

カーボンやグラファイト等のカーボン物質が副生成物として生成するという問題があった。また生成するカーボンナノチューブの径のばらつきが大きく、均一なカーボンナノチューブを安定して製造することは困難であった。

[0007] カーボンナノチューブの径にばらつきが生じる原因の1つとして触媒粒子のサイズのばらつきが挙げられる。熱分解法等の化学的方法で触媒粒子が形成される際には触媒粒子の形状を制御することが困難であるため、触媒粒子自体に形態のばらつきが生じる。また触媒粒子の凝集によっても形態にばらつきが生じる。さらに触媒粒子からの炭素結晶の成長速度のばらつき等によってもカーボンナノチューブの形状にばらつきが生じ易い。

[0008] また触媒粒子を用いた場合、繊維長の大きいカーボンナノチューブを容易に生成させることができないという問題もある。

特許文献1:特開昭60-54998号公報

特許文献2:特開2001-20071号公報

特許文献3:特開2002-255519号公報

特許文献4:特許第3421332号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記の課題を解決し、所望の形状を有しかつ繊維長の大きいカーボンナノチューブを安定かつ高純度で得ることを可能とする触媒構造体、およびこれを用いたカーボンナノチューブの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、気相成長によって炭素結晶からなるカーボンナノチューブを製造するために用いられる触媒構造体であって、触媒材料が結晶成長面においてリング形状または渦巻き形状をなすように形成されてなる触媒構造体に関する。

[0011] 本発明の触媒構造体は、結晶成長面を上面とする柱状体であって、該柱状体の側面の少なくとも一部に炭素結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しない非触媒材料が形成されることが好ましい。

[0012] 非触媒材料は、好ましくはAg、Au、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptから選択される1種以

上を含む。

- [0013] 本発明においては、触媒材料がFe、Co、Mo、Niから選択される1種以上からなり、かつ、非触媒材料がAgおよび／またはAg含有合金からなることが好ましい。また、触媒材料は好ましくは多層構造を有するように形成される。
- [0014] 本発明における触媒材料の少なくとも結晶成長面は、酸化処理されていることが好ましい。
- [0015] 触媒構造体において、触媒材料の結晶成長面が波形リング形状を有することもまた好ましい。
- [0016] 本発明はまた、触媒材料が結晶成長面においてリング形状または渦巻き形状をなすように形成されてなる触媒構造体を用い、該結晶成長面に材料ガスを接触させることにより該結晶成長面から炭素結晶を気相成長させるカーボンナノチューブの製造方法に関する。
- [0017] 該製造方法において、カーボンナノチューブの生成温度は非触媒材料の変形温度以下に設定されることが好ましい。ここで「変形温度」とは、非触媒材料が熱的な影響により変形し、所望のカーボンナノチューブが生成できなくなる温度を指す。
- [0018] 本発明の触媒構造体は、複数の触媒構造体からなる集合体として用いることができ、この場合、各触媒構造体間に貫通孔を設けることができる。
- [0019] カーボンナノチューブを生成させるための材料ガスは、結晶成長面に対して垂直方向に流されることが好ましい。
- [0020] 触媒構造体が複数配置されることによって形成される柱状の集合体の側面の少なくとも一部に接して非触媒材料が形成され、かつ該複数の触媒構造体の結晶成長面における触媒材料の断面積のばらつきがCV10%以下となるように設定されることが好ましい。
- [0021] 本発明の触媒構造体の結晶成長面は、スパッタリング加工されていることが好ましい。また該スパッタリング加工は、クラスターイオンビームまたは超短パルスレーザーを用いて行なわれることが特に好ましい。
- [0022] 本発明における触媒材料は、化学的研磨、物理的研磨、スパッタリング加工のうち1種以上により再活性化処理が行なわれることが好ましい。

## 発明の効果

- [0023] 本発明によれば、特定の形状を有する触媒構造体を用いることにより、所望の形状を有しかつ繊維長の大きいカーボンナノチューブを安定かつ高純度で製造することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

- [0024] [図1A]従来の触媒の一例を示す図である。  
[図1B]従来の触媒の一例を示す図である。  
[図2A]本発明に係る触媒構造体の一例を示す図である。  
[図2B]本発明に係る触媒構造体の一例を示す図である。  
[図2C]本発明に係る触媒構造体の一例を示す図である。  
[図3]本発明に係る典型的な触媒構造体の結晶成長面を示す図である。  
[図4]本発明に係る典型的な触媒構造体の結晶成長面を示す図である。  
[図5]本発明に係る典型的な触媒構造体の結晶成長面を示す図である。  
[図6]複数の触媒構造体によって形成される触媒基材の結晶成長面を示す図である。  
。  
[図7]カーボンナノチューブの製造装置の一例を示す図である。  
[図8]カーボンナノチューブの製造装置の別の例を示す図である。

## 符号の説明

- [0025] 11 粒状触媒、12, 22 結晶成長面、13、23 炭素結晶、14, 24 カーボンナノチューブ、21, 61 触媒構造体、25 内側面、26 外側面、31, 41, 51 触媒材料、32, 42, 52, 62 非触媒材料、63 貫通孔、71, 81 電気炉、72, 82 石英管、73, 83 触媒基材、84 触媒基材支持体。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0026] 図1A～図1Bに示すように、従来の方法においては、粒状触媒11の結晶成長面12は中実形状を有しているため、該粒状触媒11を用いてカーボンナノチューブを製造する場合には、まず結晶成長面12全面から炭素結晶13が成長し、キャップ部を有するカーボンナノチューブ14が生成する。粒状触媒11を用いた方法においては、

カーボンナノチューブの径、特に内径の制御が困難であるとともに、繊維長の大きいカーボンナノチューブが生成し難いという問題もある。

[0027] 本発明は、リング形状または渦巻き形状の結晶成長面を有する触媒を、炭素を含有する材料ガスと接触させ、該結晶成長面から炭素結晶を気相成長させることによってカーボンナノチューブを生成することを特徴とする。本発明においては、触媒材料の結晶成長面のサイズおよび形状が反映されたカーボンナノチューブを生成させることができ、たとえば触媒材料が多層構造を有する場合には該多層構造を反映した断面構造を有するカーボンナノチューブを生成させることができる。また本発明の触媒構造体は好ましくは柱状体であり、柱状体の上面である結晶成長面を平滑面とすることによって径の均一なカーボンナノチューブを生成させることができる。また、結晶成長面の中央部には触媒材料以外の領域を有することにより、先端に閉じた形状のキャップ部を有しないカーボンナノチューブの製造およびカーボンナノチューブの繊維長の増大が可能となる。

[0028] 本発明においては、触媒構造体が結晶成長面を上面とする柱状体として形成され、該柱状体の側面の少なくとも一部に炭素結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しない非触媒材料が形成されることが好ましい。この場合、結晶成長時における結晶成長面方向への炭素結晶の広がりが非触媒材料によって防止され、結晶の成長方向が制御されることにより、形状のより均一なカーボンナノチューブの生成が可能となる。

[0029] 図2A～図2Cに示すように、本発明の触媒構造体21は、結晶成長面22において触媒材料がリング形状となるような柱状体として形成されているが、結晶成長面において触媒材料が渦巻き形状となるように形成されることもできる。この触媒構造体21を用いてカーボンナノチューブを製造した場合、結晶成長面22の形状が反映されたカーボンナノチューブ24の生成が可能である。

[0030] 触媒構造体21は、図2A～図2Cに示すような側面を有するパイプ状に形成されることが好ましい。結晶成長面となる横断面がリング形状を有する触媒構造体21において、内側面25および外側面26の少なくとも一部に、炭素結晶23の成長に対して実質的な触媒作用を有しない非触媒材料を形成した場合、カーボンナノチューブ24

の成長の際、結晶成長面22の方向においてカーボンナノチューブが広がって成長すること等によるカーボンナノチューブ24の形態のばらつきが効果的に抑制される。これにより均一な外径および内径を有するカーボンナノチューブが製造できる。

[0031] 本発明に係る触媒構造体の形状は図3〜5に限定されず、結晶成長面がリング形状または渦巻き形状を有するものであれば良い。本発明で「リング形状」とは触媒材料が結晶成長面において閉じた形状を形成しているものすべてを指し、円形に限定されるものではない。

[0032] 図3に示す触媒構造体の結晶成長面は、触媒材料31と非触媒材料32とが交互に形成された多層のリング形状を有する。図3に示す触媒構造体を用いた場合、結晶成長面における多層リング形状の最内径、最外径、触媒材料および非触媒材料の幅等を調整することによって所望の形状の多層カーボンナノチューブを製造することができる。

[0033] 図4に示す触媒構造体の結晶成長面は、触媒材料41と非触媒材料42とからなる渦巻き形状を有する。図4に示す触媒構造体を用いた場合渦巻き形状の断面を有するカーボンナノチューブを製造できる。

[0034] また、図5に示す触媒構造体の結晶成長面は、触媒材料51が波形の非触媒材料52の周縁を囲むことにより波形リング形状を有する。図5に示す触媒構造体を用いた場合波形リング形状の断面を有するカーボンナノチューブを製造できる。

[0035] すなわち、本発明においては、結晶成長面における触媒材料の形状を種々変えることによって所望の形状を有するカーボンナノチューブの製造が可能となる。結晶成長面におけるリング形状または渦巻き形状の直径は特に限定されず、所望されるカーボンナノチューブの径に応じてリング形状または渦巻き形状の直径を適宜選択すれば良い。

[0036] 本発明においてカーボンナノチューブを成長させるための材料ガスとしては、エチレンガス、アセチレンガス等の炭化水素系ガス、メチルアルコールガス、エチルアルコールガス等のアルコール系ガス等、カーボンナノチューブの製造に対して一般的に用いられるガスを用いることができる。触媒材料および非触媒材料として、たとえば比較的変形温度の低い材料を使用する場合には、より低温でカーボンナノチューブの



生成が可能なアルコール系ガスが好ましく用いられる。

- [0037] 本発明の触媒材料としては、カーボンナノチューブの製造において一般的に用いられる材料が使用でき、具体的にはFe、Co、Mo、Niまたはこれらを含む合金等が挙げられる。これらは単体でも2種以上の組み合わせとしても使用され得る。中でもFeまたはCoまたはFe-Co合金材料は、Agとは合金等を形成せず、変質しない触媒である点で好適である。
- [0038] 本発明の非触媒材料としては、炭素結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しない材料が用いられ、具体的にはAg、Au、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等の貴金属またはこれらの貴金属を含む合金が好ましく使用できる。これらは単体でも2種以上の組み合わせとしても使用され得る。中でもAgおよびAg含有合金は、比較的安価で加工し易く、化学的に安定であるという点で好適である。Ag含有合金としては、Ag-Pd合金、Ag-Pt合金等が使用できる。
- [0039] 非触媒材料の変形温度はカーボンナノチューブの生成温度よりも高いことが好ましい。この場合結晶成長時の非触媒材料の変形が生じ難く、均一な形状のカーボンナノチューブを生成させることができる。
- [0040] 本発明においては、触媒材料と非触媒材料とが、互いの接触によって生じる合金の生成や反応等により触媒形状が崩れる危険性が少ない組み合わせとされることが好ましい。このような組み合わせとしては、たとえば触媒材料が酸化物、非触媒材料がAgまたはAg含有合金である組み合わせ、触媒材料が窒化物、非触媒材料がAgまたはAg含有合金である組み合わせ等が挙げられる。
- [0041] 本発明の触媒構造体は、所望されるカーボンナノチューブの径に応じてナノメートルレベルの微小形状に調製されることが必要である。微小形状の触媒を調製する方法に特に限定はなく、たとえばパイプ状またはシート状の触媒材料を押出し加工、伸線加工および嵌合を繰り返すことによりナノメートルレベルまで縮径する方法や、フォトリソグラフィによって基板上に触媒材料の微小パターンを形成させる方法等が用いられ得る。
- [0042] 本発明においては、結晶成長面の方向を揃えた複数の触媒構造体が形成する柱状の集合体からなる触媒基材を形成することも好適である。この場合多量のカーボン

ナノチューブを効率良く製造することができる。図6に示すように、複数の触媒構造体61が形成する集合体の側面に好ましくは非触媒材料62が形成された触媒基材を用いることにより、炭素結晶が結晶成長面の方向に広がることを防止し、均一な形状のカーボンナノチューブを生産効率良く製造することができる。さらに、該触媒基材内部にトンネル状の貫通孔63が設けられることも好ましい。結晶成長面と材料ガスの流れ方向が実質的に垂直をなすように材料ガスを流す際、該貫通孔を材料ガスが通過することにより、触媒基材近傍における材料ガスの乱流が防止されるため、形状の乱れやばらつきが小さいカーボンナノチューブを製造することができる。

- [0043] 上記の触媒基材を形成する各触媒構造体の結晶成長面における、触媒材料の断面積のばらつきは、CVで10%以下であることが好ましい。該断面積のばらつきがCVで10%以下であれば触媒基材における複数の触媒材料の形状は均一であり、生成するカーボンナノチューブの形状の均一性が確保される。なお断面積は、たとえばSTM(走査型トンネル顕微鏡)による形態観察に基づく画像解析等によって算出することができる。
- [0044] 本発明においては、触媒材料を結晶成長面に清浄な状態で露出させ、または表面を平滑にする目的で、たとえば機械研磨の他、クラスターイオンビーム等のイオンビーム、超短パルスレーザー等のレーザー、さらに過酸化水素水等の化学薬品を用いた化学エッチング等の表面処理を施すことができる。
- [0045] さらに、触媒材料の少なくとも結晶成長面が、たとえば酸素雰囲気下での熱処理等の方法で酸化処理されることも好ましい。この場合、カーボンナノチューブの生成効率をより向上させることができる。
- [0046] 本発明の触媒構造体をカーボンナノチューブの製造に使用することにより触媒材料の触媒活性が低下した場合、結晶成長面を化学的研磨、物理的研磨、スパッタリング加工のうち1種以上により再活性化することによって再び結晶成長面に良好な触媒活性を付与することができる。これにより、一度調製された触媒構造体は結晶成長面の再活性化処理を経て再利用されることが可能であり、結果としてカーボンナノチューブの製造コストを低減させることができる。
- [0047] 本発明の触媒構造体を用いたカーボンナノチューブの製造は、たとえば以下の方

法で行なわれる。

- [0048] 図7に示すカーボンナノチューブの製造装置の一例において、加熱装置である電気炉71、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計等を備えた石英管72中に、触媒基材73を設置する。矢印の方向に、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール等の材料ガス、およびたとえばアルゴン、窒素等のキャリアガスを流し、触媒基材73の結晶成長面からカーボンナノチューブを生成させる。
- [0049] 図8に示すカーボンナノチューブの製造装置の別の例において、加熱装置である電気炉81、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計等を備えた石英管82中に触媒基材83を設置する。なお触媒基材83には多数の貫通孔が設けられている。触媒基材83の周縁には触媒基材支持体84を設置する。矢印の方向に材料ガスおよびキャリアガスを流し、触媒基材83の結晶成長面からカーボンナノチューブを生成させる。
- [0050] 図8の例においては、触媒基材83の結晶成長面が材料ガスの流れ方向と実質的に垂直をなしている。したがって、成長したカーボンナノチューブが材料ガスの流れの影響を受け難く、結晶成長面に対して垂直をなす方向に安定して成長することができる傾向にある。さらに図8の例においては触媒基材支持体84の存在により触媒基材83近傍の材料ガスの乱流が抑制されるため、カーボンナノチューブをより安定して成長させることができる傾向にある。
- [0051] カーボンナノチューブの生成温度は特に限定されず、適用される触媒材料または非触媒材料の性状や材料ガスの種類等によって適宜選択されれば良いが、たとえば500〜900℃程度に設定されることができる。
- [0052] なお本発明に用いられるカーボンナノチューブの製造装置は、たとえば精製ガスの供給機構等が設けられることによってカーボンナノチューブの生成後に該カーボンナノチューブを精製できる構成とされていても良い。
- [0053] 本発明の触媒構造体を用いることによって製造させるカーボンナノチューブは均一な形状でかつ繊維長が大きく、たとえば電子回路、高強度複合材料、電線材料、クッション材料等種々の用途に好適に適用され得る。
- [0054] <実施例>

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0055] (実施例1)

(1) 触媒基材の作製

外径が60mm、内径が50mmのAg(銀)パイプの内側に外径が50mm、内径が30mmのFe(鉄)パイプを挿入し、さらにその内側に外径が30mmのAg棒を挿入した。この複合金属材料を外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材1を得た。

[0056] 線材1を長さ1mごとに切断して束ね、外径60mm、内径50mmのAgパイプに充填し、外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材2を得た。

[0057] 線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的にFeの外径が約10nm、内径が約6nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる集合体を得た。

[0058] 該集合体を長さ10mmに切断し、結晶成長面となる円形の横断面を研磨材を用いて研磨した後、Fe部分が結晶成長面に露出するようにクラスターイオンビームを用いて表面処理し、触媒基材を作製した。形成した触媒基材から無作為に選択した1 $\mu$ m四方の範囲内の結晶成長面をSTM(走査型トンネル顕微鏡)で観察し、各触媒構造体における触媒材料の断面積を算出し、該断面積のばらつきを以下の式により求めた。その結果、結晶成長面における触媒材料の断面積のばらつきは、CV(%)で10%以下であった。

$$CV(\%) = \text{全測定値の標準偏差} / \text{全測定値の平均値} \times 100$$

[0059] (2) カーボンナノチューブの製造

上記で得た触媒基材を用い、図7の製造装置によってカーボンナノチューブを製造した。触媒基材を石英ボートに入れた状態で石英管の中に入れ、アルゴンガスを流しながらカーボンナノチューブが生成する温度である600℃に電気炉内温度を設定した。その後アルゴンの供給を止め、真空ポンプで石英管を減圧した状態で、エチルアルコール蒸気を石英管内に流した。その結果、目視で繊維状カーボンが認められ、カーボンナノチューブが触媒基材の結晶成長面から成長していることが確認できた。得られたカーボンナノチューブをTEM(透過型電子顕微鏡)で観察したところ、アモルファスカーボンやグラファイト等の副生成物はほとんど発生していなかった。

- [0060] 触媒基材を石英管から一旦取り出し、結晶成長面を観察した後に再度石英管内に挿入してカーボンナノチューブを発生させようとしたところ新しいカーボンナノチューブはほとんど生成しなかった。一方、取り出した触媒基材の結晶成長面を機械研磨し、さらにクラスターイオンビームで処理して触媒材料を露出させた後、再度石英管内に挿入してカーボンナノチューブを発生させたところ、カーボンナノチューブの生成が見られた。
- [0061] (実施例2)
- (1) 触媒基材の作製
- 外径100mm、内径50mmの銀パラジウム(Ag-Pd)合金パイプの内側に外径が50mm、内径が20mmの鉄コバルト(Fe-Co)合金パイプを挿入し、さらにその内側に外径約20mmの銀パラジウム(Ag-Pd)合金棒を挿入した。この複合金属材料について外径が1mmになるまで押出し加工および伸線加工を施し、線材1を得た。
- [0062] 線材1を長さ1mごとに切断して束ね、外径100mm、内径80mmのAgパイプに充填した後、外径が5mmになるまで伸線加工し、線材2を得た。
- [0063] 外径50mm、内径40mmのAgパイプに外径40mmのアルミニウム(Al)棒を挿入し、外径5mmになるまで伸線加工し、線材Alを得た。
- [0064] 線材2と線材Alを長さ1mごとに切断し、均一に線材2と線材Alとが混ざるように束ね、外径100mm、内径80mmのAgパイプに充填した後、外径が1mmになるまで伸線加工し、線材3を得た。
- [0065] 線材3を長さ1mごとに切断して束ね、外径100mm、内径80mmのAgパイプに充填した後、線材3の外径が約10mmになるまで伸線加工することにより、Fe-Co合金の外径が約25nm、内径が約12nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられる集合体を作製した。
- [0066] 該集合体を長さ約1mmに切断し、長さ0.1mmになるまで結晶成長面である横断面を研磨材で研磨した後、水酸化カリウム水溶液中でAlを溶出させることにより、直径約40  $\mu$  mの貫通孔を形成した。
- [0067] 結晶成長面をバフ研磨材で研磨し、Fe-Co合金部分が結晶成長面に露出するようにフェムト秒レーザーで結晶成長面をエッチング処理し、さらにクラスターイオンビ

ームで結晶成長面の表面加工を行い、図6に示す触媒基材を作製した。

[0068] (2) カーボンナノチューブの製造

上記で得た触媒基材を用い、図8の製造装置によってカーボンナノチューブを製造した。触媒基材と、触媒基材支持体を石英管に設置し、ほとんどのガス流が触媒基材中の貫通孔を通過するように固定した。

[0069] アルゴンガスを流しながら電気炉内温度を700℃に設定した。その後アルゴンの供給を止め、真空ポンプで石英管を減圧した状態で、メチルアルコール蒸気を石英管内に流した。その結果、目視で繊維状カーボンが認められ、カーボンナノチューブが触媒基材の結晶成長面から成長していることが確認できた。またTEM(透過型電子顕微鏡)による観察によればアモルファスカーボンやグラファイト等の副生成物はほとんど発生していなかった。

[0070] (実施例3)

(1) 触媒基材の作製

外径60mm、内径50mmのAgパイプの内側に、外径50mm、内径45mmのFeパイプを挿入し、さらにその内側に外径45mm、内径40mmのAgパイプ、さらにその内側に外径40mm、内径35mmのニッケル・コバルト(Ni-Co)合金パイプを挿入し、さらにその内側に外径35mmのAg棒を挿入した。この複合金属材料を外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材1を作製した。

[0071] 線材1を長さ1mごとに切断して束ね、外径60mm、内径50mmのAgパイプに充填した後、外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材2を作製した。線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的に、Feの外径が約10nm、内径が約8nmに設定され、Fe-Co合金の外径が約6nm、内径が約4nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる集合体を得た。

[0072] 触媒基材を長さ10mmに切断し、結晶成長面である横断面を研磨材によって研磨した後、Fe部分およびFe-Co合金部分が結晶成長面に露出するようにクラスターイオンビームで表面処理し、さらに過酸化水素、水酸化アンモニウムを含む溶液で結晶成長面のエッチングを行なうことにより、触媒基材を得た。

[0073] (2) カーボンナノチューブの製造

上記で作製した触媒基材を用い、図7に示す製造装置によってカーボンナノチューブの製造を行なった。触媒基材を石英ボートに乗せた状態で石英管の中に入れ、アルゴンガスを流しながら電気炉内温度を800℃に設定した。その後アルゴンガスの供給を止め、真空ポンプで石英管内を減圧した状態で、エチルアルコール蒸気を石英管内に流した。その結果、目視で繊維状カーボンが認められ、カーボンナノチューブが結晶成長面から生成していることが確認された。また、TEM(透過型電子顕微鏡)の観察によればアモルファスカーボンやグラファイト等の副生成物はほとんど生成しなかった。

[0074] (実施例4)

(1) 触媒基材の作製

外径が60mm、内径が50mmの銀・白金(Ag-Pt)合金パイプの内側に外径が50mm、内径が30mmの鉄・ニッケル・モリブデン(Fe-Ni-Mo)合金パイプを挿入し、さらにその内側に外径30mmの銀・金(Ag-Au)合金棒を挿入した。この複合金属材料を外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材1を作製した。

[0075] 線材1を長さ1mごとに切断して束ね、外径60mm、内径50mmのAgパイプに充填した後、外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材2を作製した。

[0076] 線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的に、Fe-Ni-Mo合金パイプの外径が約10nm、内径が約6nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる集合体を得た。

[0077] 得られた集合体を長さ1mに切断し、結晶成長面となる横断面を研磨材にて研磨した後、Fe-Ni-Mo合金部分が結晶成長面に露出するようにエッチング加工で表面処理を行なった。その後、酸素雰囲気中にて800℃の温度で熱処理した。

[0078] さらに集合体の直径が2/3になるように伸線加工し、研磨済の表面が端部に出るように長さ10mmに切断し、クラスターイオンビーム加工処理を行なって触媒基材を得た。

[0079] (2) カーボンナノチューブの製造

上記で作製した触媒基材を用い、図7に示す製造装置によってカーボンナノチューブの製造を行なった。触媒基材を石英ボートに乗せた状態で石英管の中に入れ、ア

ルゴンガスを流しながら電気炉内温度を850℃に設定した。その後アルゴンガスの供給を止め、真空ポンプで石英管内を減圧した状態で、エチルアルコール蒸気を石英管内に流した。その結果、目視で繊維状カーボンが認められ、カーボンナノチューブが結晶成長面から生成していることが確認された。また、TEM(透過型電子顕微鏡)の観察によればアモルファスカーボンやグラファイト等の副生成物はほとんど生成しなかった。

[0080] (実施例5)

(1) 触媒基材の作製

外径が10mmのAg棒の外側に、厚さがそれぞれ1mmのFeシートとAgシートをできるだけ隙間が空かないようにきつく巻き付け、その後外径60mm、内径50mmのAgパイプの中にできるだけ隙間が空かないように挿入した。

[0081] この複合金属材料を外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材1を作製した。

[0082] 線材1を長さ1mごとに切断して束ね、外径60mm、内径50mmのAgパイプに充填した後、外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材2を作製した。

[0083] 線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的に、渦巻き形状のFeの最内径が約5nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる集合体を得た。

[0084] 得られた集合体を長さ10mmに切断し、結晶成長面となる横断面を研磨材によって研磨した後、Fe部分が結晶成長面に露出するようにクラスターイオンビームで表面処理し、触媒基材を得た。

[0085] (2) カーボンナノチューブの製造

上記で作製した触媒基材を用い、図7に示す製造装置によってカーボンナノチューブの製造を行なった。触媒基材を石英ボートに乗せた状態で石英管の中に入れ、アルゴンガスを流しながら電気炉内温度を700℃に設定した。その後アルゴンガスの供給を止め、真空ポンプで石英管内を減圧した状態で、エチルアルコール蒸気を石英管内に流した。その結果、目視で繊維状カーボンが認められ、カーボンナノチューブが結晶成長面から生成していることが確認された。またTEM(透過型電子顕微鏡)の観察よりアモルファスカーボンやグラファイト等の副生成物はほとんど生成しなかった。



## [0086] (実施例6)

## (1) 触媒基材の作製

外径が10mmのAg棒に、図5に示すような厚さが1mmのFeとAgとの複合シートからなり断面が波形の形状であるFe-Ag棒を埋め込んだ構造の複合金属棒を作製した。FeとAgとの複合シートはAgシートの全体がFeで被覆されたものである。

[0087] この複合金属棒を外径が1mmになるまで伸線加工し、線材1を作製した。線材1を長さ1mごとに切断して束ね、外径60mm、内径50mmのAgパイプに充填した後、外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材2を得た。

[0088] 線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的にFeシートの厚さが約2nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる集合体を得た。

[0089] 得られた集合体を長さ10mmに切断し、結晶成長面となる横断面を研磨材によって研磨した後、Fe部分が結晶成長面に露出するようにクラスターイオンビームで表面処理し、触媒基材を得た。

## [0090] (2) カーボンナノチューブの製造

上記で作製した触媒基材を用い、図7に示す製造装置によってカーボンナノチューブの製造を行なった。触媒基材を石英ボートに乗せた状態で石英管の中に入れ、アルゴンガスを流しながら電気炉内温度をカーボンナノチューブ生成温度(500℃)に設定した。その後アルゴンガスの供給を止め、真空ポンプで石英管内を減圧した状態で、エチルアルコール蒸気を石英管内に流した。その結果、目視で繊維状カーボンが認められ、カーボンナノチューブが結晶成長面から生成していることが確認された。またTEM(透過型電子顕微鏡)の観察よりアモルファスカーボンやグラファイト等の副生成物はほとんど生成しなかった。

## [0091] (比較例1)

実施例1の触媒構造体に替えて、フェロセンの熱分解により生成した平均粒径約10nmのFe微粒子をアルミナ基材上に担持した触媒材料を用いた他は、実施例1と同様の方法で、カーボンナノチューブを生成させたところ、カーボンナノチューブの生成は見られたが、アモルファスカーボンやグラファイト等の副生成物も多量に生成していた。また、該Fe微粒子をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察し、画像解析によっ

て粒径のばらつきを評価したところ、任意に選択した1  $\mu$  m四方の視野においてCV(%)で200%以上と、大きなばらつきを持っていた。

[0092] (比較例2)

実施例2の触媒基材に替えて、フェロセンの熱分解により生成した平均粒径約7nmのFe微粒子をアルミナ基材上に担持した触媒材料を用いた他は、実施例2と同様の方法で、カーボンナノチューブを成長させたところ、カーボンナノチューブの生成は見られたが、アモルファスカーボン、グラファイト等の副生成物も多量に生成していた。

[0093] (比較例3)

実施例3の触媒基材に替えて、フェロセンの熱分解により生成した平均粒径約10nmのFe微粒子をアルミナ基材上に担持した触媒材料を用いた他は、実施例3と同様の方法で、カーボンナノチューブを成長させたところ、カーボンナノチューブの生成は見られたが、アモルファスカーボン、グラファイト等の副生成物も多量に生成していた。

[0094] (比較例4)

実施例4の触媒基材に替えて、フェロセンの熱分解により生成した平均粒径約10nmのFe微粒子をアルミナ基材上に担持した触媒材料を用いた他は、実施例4と同様の方法で、カーボンナノチューブを成長させたところ、カーボンナノチューブの生成は見られたが、同時にアモルファスカーボン、グラファイト等の副生成物も多量に生成していた。

[0095] (比較例5)

実施例5の触媒基材に替えて、フェロセンの熱分解により生成した平均粒径約10nmのFe微粒子をアルミナ基材上に担持した触媒材料を用いた他は、実施例5と同様の方法で、カーボンナノチューブを成長させたところ、カーボンナノチューブの生成は見られたが、アモルファスカーボン、グラファイト等の副生成物も多量に生成していた。

[0096] (比較例6)

実施例6の触媒基材に替えて、フェロセンの熱分解により生成した平均粒径約10nm

mのFe微粒子をアルミナ基材上に担持した触媒材料を用いた他は、実施例6と同様の方法で、カーボンナノチューブを成長させたところ、カーボンナノチューブの生成は見られたが、アモルファスカーボン、グラファイト等の副生成物も多量に生成していた。

[0097] 以上の結果より、本発明の触媒構造体を用いた場合、結晶成長面において触媒材料が中空形状を形成することにより、アモルファスカーボンやグラファイト等の副生成物をほとんど生成させることなく繊維長の大きいカーボンナノチューブを安定して製造できることが分かる。

[0098] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 産業上の利用可能性

[0099] 本発明によれば、所望の形状を有しかつ繊維長の大きいカーボンナノチューブを安定かつ高純度で製造することができる。

## 請求の範囲

- [1] 気相成長によって炭素結晶からなるカーボンナノチューブ(24)を製造するために用いられる触媒構造体(21)であって、触媒材料が結晶成長面(22)においてリング形状または渦巻き形状をなすように形成されてなる触媒構造体。
- [2] 前記結晶成長面(22)を上面とする柱状体であって、前記柱状体の側面の少なくとも一部に前記炭素結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しない非触媒材料が形成されてなる、請求項1に記載の触媒構造体。
- [3] 前記非触媒材料が、Ag、Au、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptから選択される1種以上を含む、請求項2に記載の触媒構造体。
- [4] 前記触媒材料がFe、Co、Mo、Niから選択される1種以上からなり、かつ、前記非触媒材料がAgおよび／またはAg含有合金からなる、請求項2に記載の触媒構造体。
- [5] 前記触媒材料が多層構造を有する、請求項1に記載の触媒構造体。
- [6] 前記触媒材料の少なくとも前記結晶成長面(22)が酸化処理されてなる、請求項1に記載の触媒構造体。
- [7] 前記結晶成長面(22)が波形リング形状を有する、請求項1に記載の触媒構造体。
- [8] 触媒材料が結晶成長面(22)においてリング形状または渦巻き形状をなすように形成されてなる触媒構造体(21)を用い、前記結晶成長面(22)に材料ガスを接触させることにより前記結晶成長面(22)から炭素結晶を気相成長させるカーボンナノチューブ(24)の製造方法。
- [9] 前記カーボンナノチューブ(24)の生成温度が前記非触媒材料の変形温度以下に設定される、請求項8に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [10] 前記触媒構造体(21)が複数配置された集合体において、前記集合体内部の前記触媒構造体(21)間に貫通孔が設けられる、請求項8に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [11] 前記材料ガスが前記結晶成長面(22)に対して垂直方向に流される、請求項8に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
- [12] 前記触媒構造体(21)が複数配置されて柱状の集合体が形成され、結晶成長面(2

2)を上面とする前記集合体の側面の少なくとも一部に接して非触媒材料が形成され、かつ前記複数の前記触媒構造体(21)の結晶成長面(22)における触媒材料の断面積のばらつきがCV10%以下である、請求項8に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

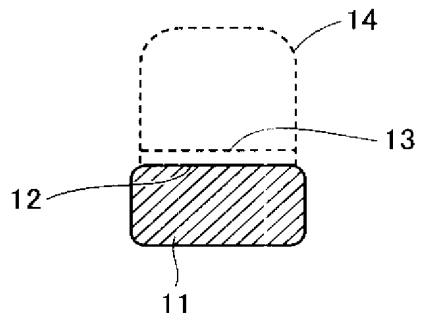
[13] 前記結晶成長面(22)がスパッタリング加工される、請求項8に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[14] 前記スパッタリング加工が、クラスターイオンビームまたは超短パルスレーザーを用いて行なわれる、請求項13に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

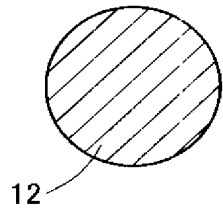
[15] 化学的研磨、物理的研磨、スパッタリング加工のうち1種以上により前記触媒材料の再活性化処理が行なわれる、請求項8に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

。

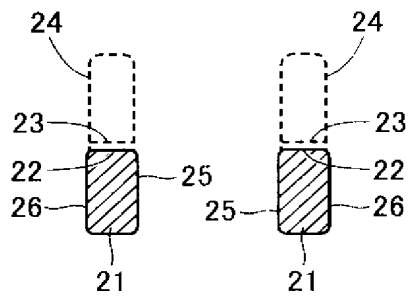
[図1A]



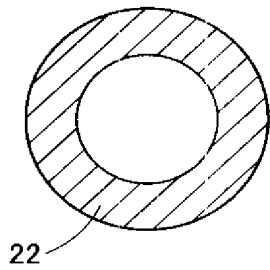
[図1B]



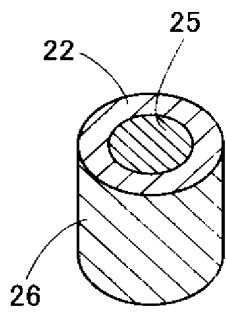
[図2A]



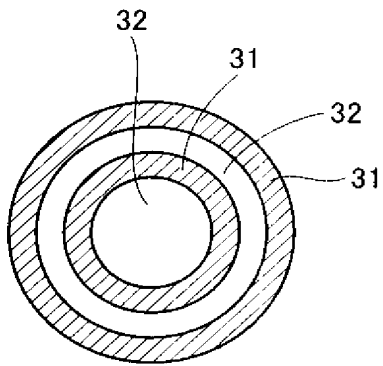
[図2B]



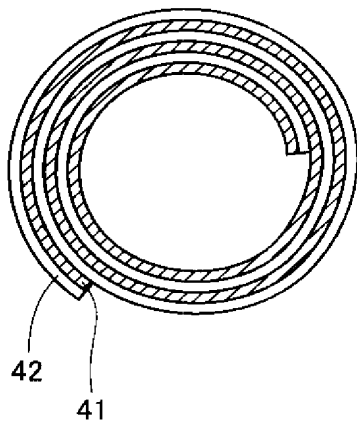
[図2C]



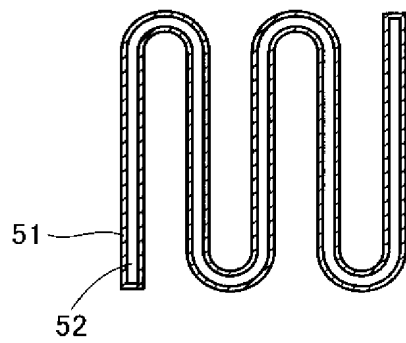
[図3]



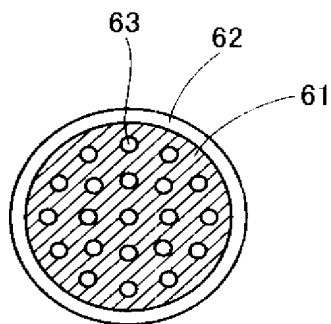
[図4]



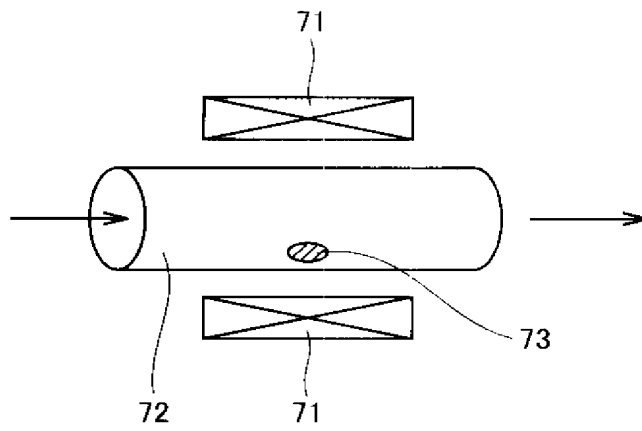
[図5]



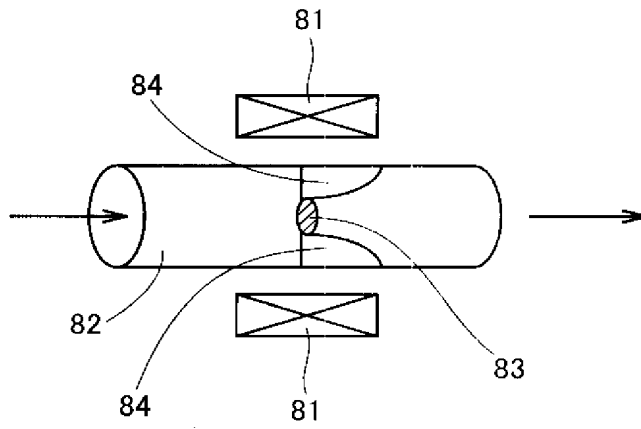
[図6]



[図7]



[図8]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019538

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/745, 23/75, 23/755, 23/883, 35/02, 38/00, C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C01B31/00-31/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-205542 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 13 August, 1993 (13.08.93), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-15
A	JP 2003-3337 A (Noritake Ise Denshi Kabushiki Kaisha), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-15
A	JP 2003-206118 A (Futaba Corp.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims 1 to 7 & WO 2003/059811 A1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 April, 2005 (04.04.05)

Date of mailing of the international search report  
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B01J23/745, 23/75, 23/755, 23/883, 35/02, 38/00, C01B31/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C01B31/00-31/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-205542 A (住友電気工業株式会社) 1993. 08. 13, 請求項1-5 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2003-3337 A (リタケ伊勢電子株式会社) 2003. 01. 08, 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2003-206118 A (双葉電子工業株式会社) 2003. 07. 22, 請求項1-7 & WO 2003/059811 A1	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 04. 2005

国際調査報告の発送日

19. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西山 義之

4 G

3 1 2 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416